

No.4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155274

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
C08G 61/00
H01L 33/00
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-249986

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.2001

(72)Inventor : NOGUCHI MASANOBU
UEDA MASAHIKO
ISHITOBI MASAMITSU

(30)Priority

Priority number : 2000249398 Priority date : 21.08.2000 Priority country : JP

(54) POLYMERIC FLUOROPHOR AND POLYMERIC LIGHT-EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymeric fluorophor emitting intense fluorescence, and to provide a polymeric LED of high emission efficiency by the use of the fluorophor.

SOLUTION: This polymeric fluorophor emits a visible fluorescence in a solid state, has a number-average molecular weight of 1×10^3 to 1×10^8 calculated as polystyrene, and has at least one kind of recurring unit of the formula (1): $\text{Ar}_1-(\text{CR}_1=\text{CR}_2)_m$ [Ar_1 is an arylene or the like having a substituent of the formula (2): $X-\text{Ar}_2$ (X is 0 or the like; R_3 , R_4 and R_5 are each H or the like; and Ar_2 is a univalent heterocyclic compound group or the like); m is 0 or 1; and R_1 and R_2 are each H or the like]; wherein the recurring unit(s) of the formula (1) totals 9-100 mol% based on the grand total recurring units. The other objective a polymeric LED using the polymeric fluorophor is provided.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-155274

(P2002-155274A)

(43)公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	4 J 0 3 2
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A 5 F 0 4 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全18頁)

(21)出願番号	特願2001-249986(P2001-249986)	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成13年8月21日(2001.8.21)	(72)発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-249398(P2000-249398)	(72)発明者	上田 将人 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平成12年8月21日(2000.8.21)	(74)代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子蛍光体および高分子発光素子

(57)【要約】

【課題】強い蛍光を有する高分子蛍光体およびそれを用いた高発光効率の高分子LEDを提供する。

【解決手段】固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体であって、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の9モル%を超える100モル%以下である高分子蛍光体、および該高分子蛍光体を用いた高分子LED。

-Ar₁- (CR₁=CR₂)_m- ····· (1)

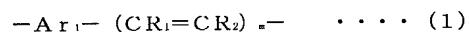
[Ar₁は、アリーレン基等であり、下記式(2)で示される置換基を有する。mは0または1。R₁、R₂は水素原子等。]

-X-Ar₂··· ··· (2)

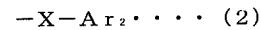
(Xは、-O-等。R₃、R₄、R₅はそれぞれ独立に水素原子等。Ar₂は、1価の複素環化合物基等)]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体であって、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の9モル%を超える100モル%以下であることを特徴とする高分子蛍光体。



[ここで、 Ar_1 は、炭素数が6～60のアリーレン基、または炭素数が2～60の2価の複素環化合物基であり、それぞれ下記式(2)で示される置換基を少なくとも1つ有するものを示す。 m は0または1である。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数2～60の1価の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。]



[ここで、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SiR}_3\text{R}_4-$ 、 $-\text{NR}_5-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{SO}_2-$ で表わされる基を示す。ここに、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～60のアリール基および炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。また Ar_2 は、炭素数が2～60の1価の複素環化合物基、または炭素数が6～60のアリール基であって、炭素数5～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を持つアルコキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を持つアルキルオキシ基、炭素数1～60のモノ、ジもしくはトリアルキルシリル基、炭素数1～40のモノもしくはジアルキルアミノ基、少なくとも一つの置換基を有する炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のモノアリールアミノ基、炭素数16～60のジアリールアミノ基ならびに炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基を有するアリール基である。)]

【請求項2】 一般式(2)において、 X が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{SiR}_3\text{R}_4-$ で表わされる基であることを特徴とする請求項1記載の高分子蛍光体。

【請求項3】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子において、該発光層が請求項1または2記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項4】 請求項3記載の高分子発光素子を用いたこ

とを特徴とする面状光源。

【請求項5】 請求項3記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項6】 請求項3記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項7】 請求項3記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子蛍光体および該高分子蛍光体を用いて作成された高分子発光素子(以下、高分子LEDといふことがある。)に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子量の発光材料(高分子蛍光体)は低分子系のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、主として、ポリアリーレンビニレンまたはポリアリーレンが知られている。これらの中で、有機溶媒への溶解度向上等の観点から、ポリアリーレンビニレンまたはポリアリーレンのアリーレン基の芳香環上に置換基を有する高分子蛍光体、例えば、アリーレン基の芳香環上にフェノキシ基やチオフェノキシ基を有するポリアリーレンビニレンが知られている〔マクロモレクキュラーケミカルフィジックス(Macromol. Chem. Phys.)第200巻、552頁(1999年)〕。しかしながら、上記公知のアリーレン基の芳香環上にフェノキシ基またはチオフェノキシ基を有する高分子蛍光体は、未だ蛍光強度が不十分であり、高分子LEDの発光層に用いた場合に、発光効率が不十分であった。

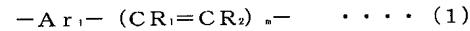
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、強い蛍光を有する高分子蛍光体およびそれを用いた高発光効率の高分子LEDを提供することにある。

【0004】

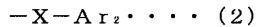
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である高分子蛍光体であって、下記式

(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の9モル%を超える100モル%以下である高分子蛍光体が強い蛍光を有すること、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは発光効率が高いこと、該高分子LEDは、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして使用できることを見出し、本発明に至った。



[ここで、 Ar_1 は、炭素数が6～60のアリーレン基、または炭素数が2～60の2価の複素環化合物基で

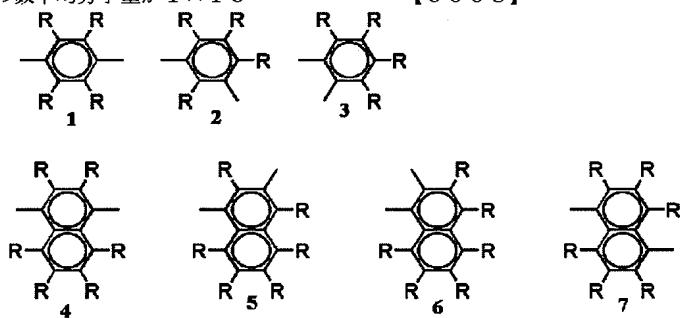
あり、それぞれ下記式（2）で示される置換基を少なくとも1つ有するものを示す。mは0または1である。R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数2～60の1価の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。



(ここで、Xは、-O-、-S-、-SiR₃R₄-、-NR₅-、-CO-、-COO-、または-SO₂-で表わされる基を示す。ここに、R₃、R₄、R₅はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～60のアリール基および炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。またA_{r₂}は、炭素数が2～60の1価の複素環化合物基、または炭素数が6～60のアリール基であって、炭素数5～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を持つアルコキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を持つアルキチオ基、炭素数1～60のモノ、ジもしくはトリアルキルシリル基、炭素数1～40のモノもしくはジアルキルアミノ基、少なくとも一つの置換基を有する炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のモノアリールアミノ基、炭素数16～60のジアリールアミノ基ならびに炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基を有するアリール基である)

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高分子蛍光体は、固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3



【0009】

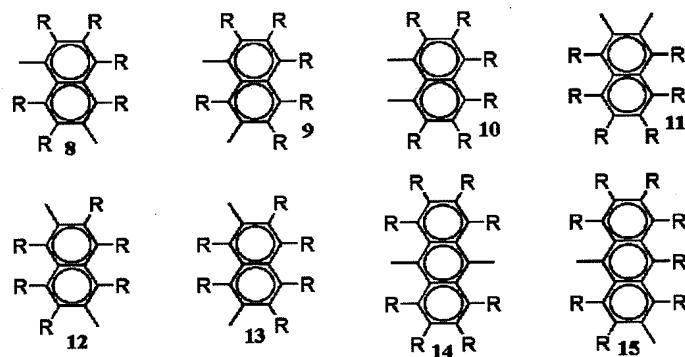
$\sim 1 \times 10^6$ である高分子蛍光体において、前記式

(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつこれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の9モル%を越え100モル%以下であり、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の20モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは50モル%以上である。該式(1)におけるA_{r₁}としては、炭素数が6～60のアリーレン基、または共役に関与する炭素原子数が2～60の2価の複素環化合物基であり、上記式(2)で示される置換基を少なくとも1つ有する。該A_{r₁}は、さらに置換基を有していてもよく、A_{r₁}が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。なおA_{r₁}の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。mは0または1である。

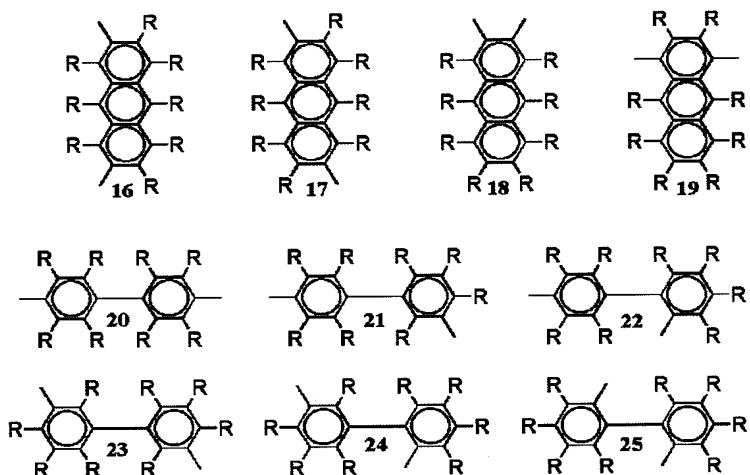
【0006】R₁、R₂はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数2～60の1価の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基、該1価の複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。

【0007】本発明において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団である。ここに芳香族炭化水素とは、芳香族化合物の母体となる炭化水素であって、ベンゼン環を含む炭化水素をいい、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセニレン基（下図の式14～19）、ビフェニレン基（下図の式20～25）、トリフェニレン基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基（下図の式36～38）が好ましい。

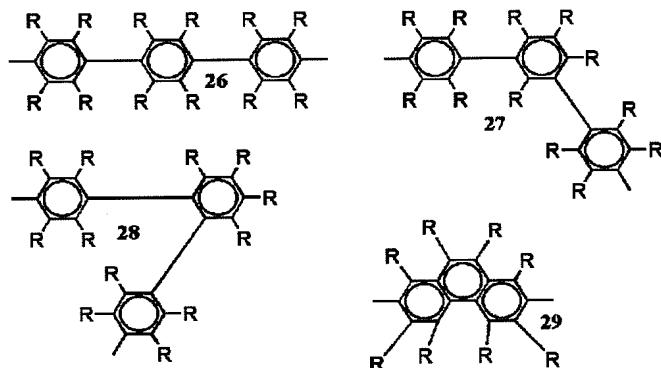
【0008】



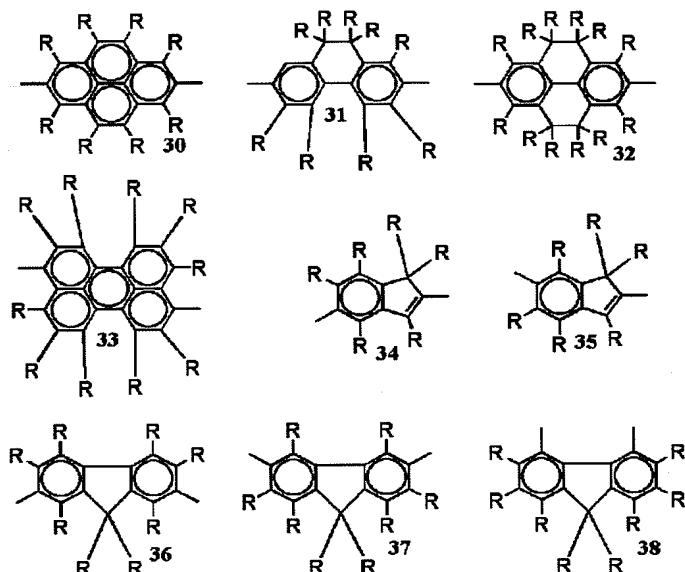
【0010】



【0011】



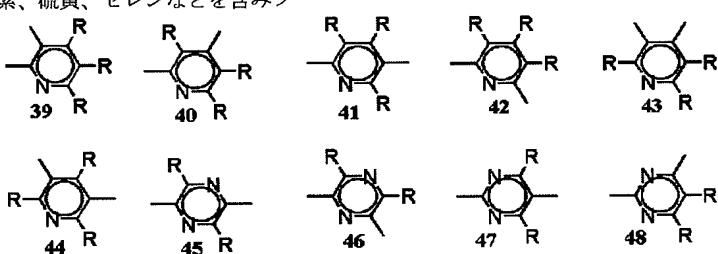
【0012】



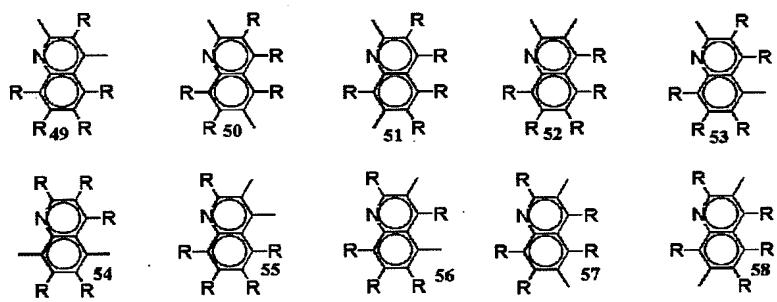
【0013】本発明において、2価の複素環化合物基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいう。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。2価の複素環化合物基としては、例えば以下のものが挙げられる。ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環化合物基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフ

ルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環化合物基：（下図の式94～98）が挙げられる。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環化合物基：（下図の式99～108）が挙げられる。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環化合物基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2両体やオリゴマーになっている基：（下図の式109～110）が挙げられる。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環化合物基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式111～117）が挙げられる。

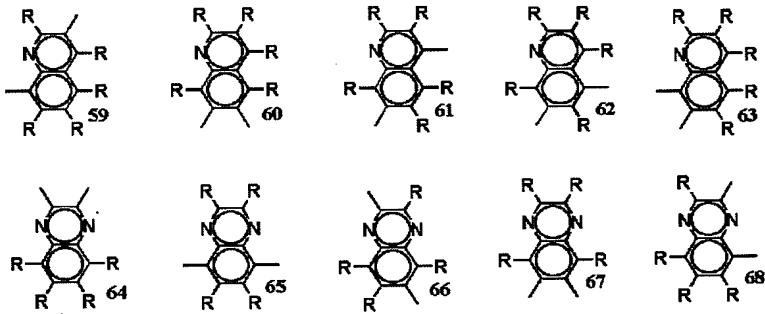
【0014】



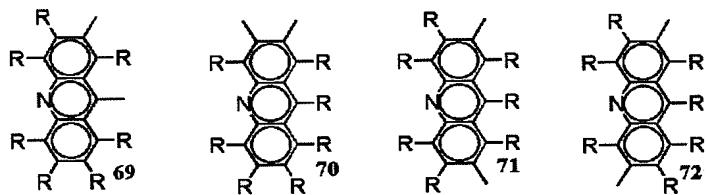
【0015】



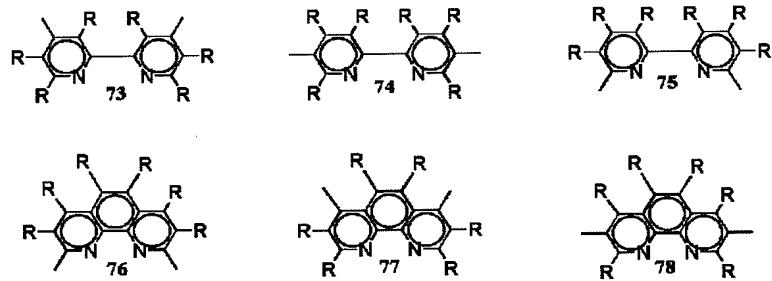
【0016】



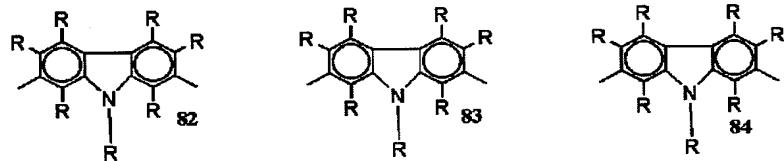
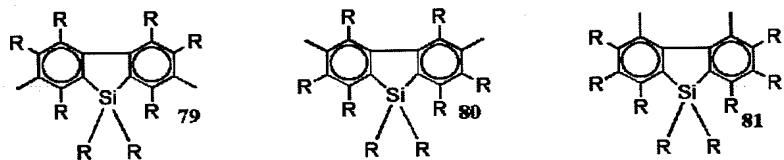
【0017】



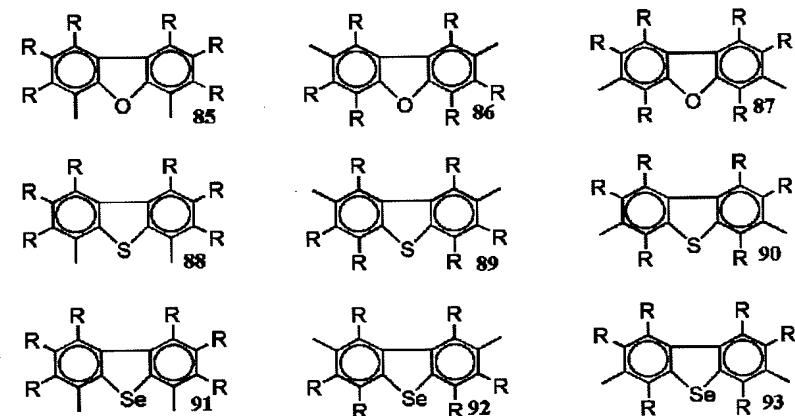
【0018】



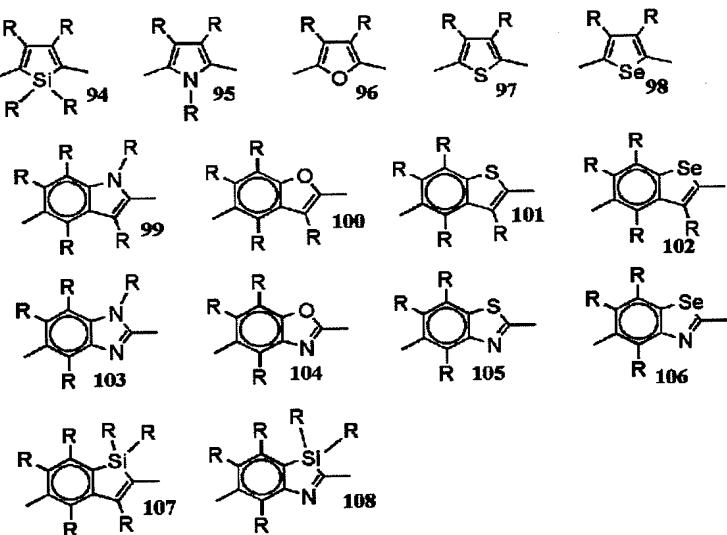
【0019】



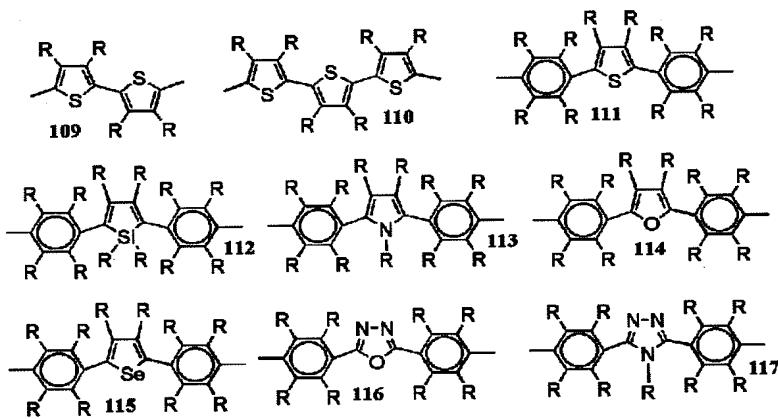
【0020】



【0021】



【0022】



【0023】上記のA_{r1}の各例において、Rのうち少なくとも1つは、前記式(2)で示される置換基である。前記式(2)で示される置換基以外のRとしては、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルコキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルキルチオ基、炭素数1～60のモノアルキルシリル基、ジアルキルシリル基またはトリアルキルシリル基(以下、モノ、ジまたはトリアルキルシリル基といふことがある)、炭素数1～40のモノルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基(以下、モノまたはジアルキルアミノ基といふことがある)、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のモノアリールアミノ基またはジアリールアミノ基(以下、モノまたはジアリールアミノ基といふことがある)、炭素数2～60の1価の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる置換基が挙げられ、該アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、モノまたはジアリールアミノ基および1価の複素環化合物基はさらに置換基を有してもよい。ここで、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルコキシ基とは、アルコキシ基を構成するアルキル基が、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であることを意味する。また、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルキルチオ基とは、アルコキシ基を構成するアルキル基が、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であることを意味する(以下同じ)。上記のA_{r1}の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。また、A_{r1}の置換基の炭素原子は、酸素原子または硫黄原子と置き換えられていてもよいし、さらに、一つ以上の水素原子はフッ素

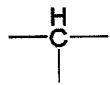
原子に置き換えられていてもよい。本発明の高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子でない置換基を少なくとも1つ有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0024】前記式(2)におけるA_{r2}は、炭素数が2～60の1価の複素環化合物基、または炭素数が6～60のアリール基である。該1価の複素環化合物基は、置換基を有していてもよい。また、該アリール基は、炭素数5～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を持つアルコキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を持つアルキルチオ基、炭素数1～60のモノ、ジもしくはトリアルキルシリル基、炭素数1～40のモノもしくはジアルキルアミノ基、少なくとも一つの置換基を有する炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数6～60のモノアリールアミノ基、炭素数16～60のジアリールアミノ基ならびに炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基を有するアリール基である。該アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、モノまたはジアリールアミノ基、1価の複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。

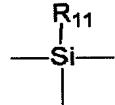
【0025】A_{r2}が1価の複素環化合物基の場合に有していてもよい置換基としては、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルコキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルキルチオ基、炭素数1～60のモノ、ジまたはトリアルキルシリル基、炭素数1～40のモノまたはジアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数6～60のモノアリールアミノ基、炭素数16～60のジアリールアミノ基ならびに炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基を有するアリール基である。

ルアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のモノまたはジアリールアミノ基ならびに炭素数2～60の1価の複素環化合物基が挙げられ、該アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、モノまたはジアリールアミノ基ならびに1価の複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。

【0026】上記Ar₂が有する置換基のうち—CH₃で表わされる部分は、—SiR₆R₇R₈で表わされる部分で置き換えられていてもよく、—CH₂—で表わされる部分は、—O—、—S—または—SiR₉R₁₀—で表わされる部分で置き換えられていてもよく、



で表わされる部分は、



で表わされる部分で置き換えられていてもよい。

【0027】ここに、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁はそれぞれ独立に炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～20の1価の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基、該1価の複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよく、また該Ar₂が有する置換基の一つ以上の水素原子はフッ素原子に置き換えられていてもよい。該Ar₂が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。

【0028】前式(2)におけるXは、—O—、—S—、—SiR₃R₄—、—NR₅—、—CO—、—COO—、—SO₂—で表される基を示し、—O—、—S—、—SiR₃R₄—で表される基が好ましく、—O—、—S—で表わされる基が好ましく、さらに好ましくは、—O—で表される基である。R₃、R₄、R₅はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基、複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。

【0029】次に、Ar₂におけるアリール基、および1価の複素環化合物基の具体例について述べる。炭素数が6～60のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基、ペリレニル基などが例示され、フェニル基、ナフチル基が好ましく、さらに好ましくはフェニル基である。また、炭素数が2～60の1価の複素環化合物基、すなわち、該複素環を構成す

る炭素数が2～60の1価の複素環化合物基としては、ピロリル基、ピリジル基、ビペラジル基、キノリル基、キノキサリル基、インドリル基、カルバゾイル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、トリアゾリル基、チオジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾジアゾリル基、シロリル基、ベンゾシロリル基などが例示され、チエニル基、ピリジル基が好ましい。ここに、1価の複素環化合物基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいう。

【0030】次に、上記Ar₁の例における前式(2)で示される置換基以外のRおよびAr₂の置換基の具体的な例を以下に例示する。上記Ar₁のRで示される炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基およびAr₂の置換基における炭素数5～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-so-ブロピル基、n-ブチル基、i-so-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロドデシル基などが例示され、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基が好ましい。なお、アルキル基として、n-、i-so-等の接頭語が記載されていない例示がなされている場合は、該例示は、直鎖状および分岐状の構造のアルキル基全てを例示しているものとする(以下同じ)。

【0031】上記Ar₁のRで示される炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルコキシ基およびAr₂の置換基における炭素数5～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロピルオキシ基、i-so-ブロピルオキシ基、n-ブトキシ基、i-so-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロヘンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基などが例示され、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、が好ましい。

【0032】上記Ar₁のRで示される炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルコキシ基およびAr₂の置換基における炭素数5～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を持つアルキチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブロピルチオ基、i-so-ブロピルチオ基、n-ブチルチ

オ基、iso-オーブチルチオ基、tert-オーブチルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基、シクロパンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘプチルチオ基などが例示され、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、シクロヘキシルチオ基が好ましい。

【0033】炭素数1～60のモノ、ジまたはトリアルキルシリル基としては、モノメチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、モノエチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、モノブロピルシリル基、ジブロピルシリル基、トリブロピルシリル基、モノブチルシリル基、ジブチルシリル基、トリブチルシリル基、モノペンチルシリル基、ジペンチルシリル基、トリペンチルシリル基、モノヘキシルシリル基、ジヘキシルシリル基、トリヘキシルシリル基、モノヘプチルシリル基、ジヘプチルシリル基、トリヘプチルシリル基、モノオクチルシリル基、ジオクチルシリル基、モノオクチルシリル基、ジオクチルシリル基、トリオクチルシリル基、モノノニルシリル基、ジノニルシリル基、トリノニルシリル基、モノデシルシリル基、ジデシルシリル基、トリデシルシリル基、モノラウリルシリル基、ジラウリルシリル基、トリラウリルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが例示され、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、トリオクチルシリル基、トリデシルシリル基、ベンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が好ましい。

【0034】炭素数1～40のモノまたはジアルキルアミノ基としては、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノブロピルアミノ基、ジブロピルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、モノペンチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、モノヘキシルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、モノヘプチルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、モノオクチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、モノノニルアミノ基、ジノニルアミノ基、モノデシルアミノ基、ジデシルアミノ基、モノラウリルアミノ基、ジラウリルアミノ基などが例示され、ベンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジデシルアミノ基が好ましい。

【0035】炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基、ペ

リレニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルキル基（C₁～C₁₂は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、C₁～C₁₂アルコキシ基、C₆～C₂₀アリール基をさらに置換基として有していてもよく、C₁～C₁₂アルコキシ基を有するフェニル基、C₁～C₁₂アルキル基を有するフェニル基が好ましい。

【0036】炭素数6～60のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、アンスリルオキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシ基、C₆～C₂₀アリール基をさらに置換基として有していてもよく、C₁～C₁₂アルコキシ基を有するフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキル基を有するフェノキシ基が好ましい。

【0037】炭素数7～60のアリールアルキル基としては、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、アンスリル-C₁～C₁₂アルキル基などが例示され、C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシ基、C₆～C₂₀アリール基をさらに置換基として有していてもよく、C₁～C₁₂アルコキシ基を有するフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキル基を有するフェニル-C₁～C₁₂アルキル基が好ましい。

【0038】炭素数7～60のアリールアルコキシ基としては、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、アンスリル-C₁～C₁₂アルコキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシ基、C₆～C₂₀アリール基をさらに置換基として有していてもよく、C₁～C₁₂アルコキシ基を有するフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキル基を有するフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基が好ましい。

【0039】炭素数8～60のアリールアルケニル基としては、フェニルエテニル基、ナフチルエテニル基、アンスリルエテニル基、ピレニルエテニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシ基、C₆～C₂₀アリール基をさらに置換基として有していてもよく、フェニルエテニル基、C₁～C₁₂アルコキシ基を有するフェニルエテニル基、C₁～C₁₂アルキル基を有するフェニルエテニル基が好ましい。

【0040】炭素数8～60のアリールアルキニル基としては、フェニルエチニル基、ナフチルエチニル基、アンスリルエチニル基、ピレニルエチニル基などが例示され、C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシ基、C₆～C₂₀アリール基をさらに置換基として有していてもよく、フェニルエチニル基、C₁～C₁₂アルコキシ基を有するフェニルエチニル基、C₁～C₁₂アルキル基を有するフェニルエチニル基が好ましい。

【0041】炭素数6～60のモノアリールアミノ基としては、モノフェニルアミノ基、C₁～C₁₂アルキルフェニルアミノ基、モノナフチルアミノ基、C₁～C₁₂アルキル-ナフチルアミノ基などが例示され、C₁～C

C_{12} アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基をさらに置換基として有していてもよく、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を置換基に持つ、モノフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基が好ましい。

【0042】炭素数6～60のジアリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、フェニルーナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基をさらに置換基として有していてもよく、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を置換基に持つジフェニルアミノ基が好ましい。ただし、 A_{12} がアリール基の場合は、ジフェニルアミノ基を除く。

【0043】炭素数2～60の1価の複素環化合物基としては、ピロリル基、ピリジル基、ピペラジル基、キノリル基、キノキサリル基、インドリル基、カルバゾイル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、トリアゾリル基、チオジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾジアゾリル基、シロリル基、ベンゾシロリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基をさらに置換基として有していてもよく、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を有するピリジル基が好ましい。

【0044】式(1)の A_{11} および式(2)の A_{12} の置換基の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、 A_{11} および A_{12} の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。また、2つのアルキル鎖の先端が連結されて環を形成していてもよい。さらに、アルキル鎖の一部の炭素原子がヘテロ原子を含む基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。さらに、 A_{11} および A_{12} の置換基の例のうち、アリール基や1価の複素環化合物基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0045】上記式(1)において、 m は0または1であり、高分子量のポリマーが得やすいという観点から1が好ましい。

【0046】また、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数6～60のアリール基および炭素数

2～60の1価の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示し、該アリール基、該1価の複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよい。

【0047】次に式(1)の R_1 、 R_2 、式(2)の R_3 ～ R_5 、 R_6 ～ R_{11} の具体例についてこれらが水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合について例示する。炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロドデシル基などが例示され、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0048】炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピレニル基、ペリレン基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基をさらに置換基として有していてもよく、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を有するフェニル基が好ましい。

【0049】炭素数2～60の1価の複素環化合物基としては、ピロリル基、ピリジル基、ピペラジル基、キノリル基、キノキサリル基、インドリル基、カルバゾイル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、トリアゾリル基、チオジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾジアゾリル基、シロリル基、ベンゾシロリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基をさらに置換基として有していてもよく、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を有するピリジル基が好ましい。

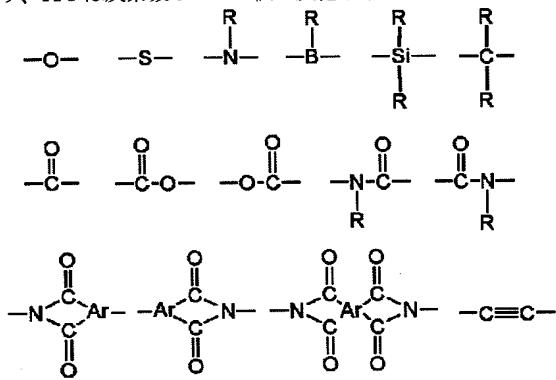
【0050】また、高分子蛍光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0051】本発明の高分子蛍光体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との重合やジアルデヒド化合物とジ磷酸エステル化合物との

Hornor-Wadsworth-Emmons法による重合などのWittig反応による重合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物とのもしくはビニルハロゲン化合物単独でのHeck反応による重合、ハロゲン化メチル基を2つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を2つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法が例示される。これらのうち、特開平3-244630に開示されている、Wittig反応による重合、脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩分解法による重縮合が、実施が容易である。

【0052】また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(O)触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0053】なお、該高分子蛍光体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6~60個の炭化水素基を示す。



また、本発明の高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帶びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帶びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあ

り、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0054】また、薄膜からの発光を利用してるので該高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。本発明の高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができること。

【0055】本発明の高分子蛍光体は、数平均分子量がポリスチレン換算で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であり、それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは20~10000、さらに好ましくは30~10000、特に好ましくは50~5000である。

【0056】本発明の高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0057】次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDの構造としては、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、本発明の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる。また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。例えば、具体的には、以下のa)~d)の構造が例示される。

- a) 陽極/発光層/陰極
- b) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極
- c) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極
- d) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0058】ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてよい。

【0059】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、電子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷

注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0060】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファー層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0061】本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)～p) の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0062】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0063】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5} S/cm$ 以上 $10^3 S/cm$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-6} S/cm$ 以上 $10^2 S/cm$ 以下がより好ましく、 $10^{-5} S/cm$ 以上 $10^1 S/cm$ 以下がさらに好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5} S/cm$ 以上 $10^{-3} S/cm$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

【0064】ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。

アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。電荷注入層の膜厚としては、例えば1nm～100nmであり、2nm～50nmが好ましい。

【0065】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0066】膜厚2nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0067】具体的には、例えば、以下のq)～ab) の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- ab) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

【0068】高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から

成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピントコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0069】発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0070】本発明の高分子LEDにおいては、発光層に上記高分子蛍光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記高分子蛍光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子蛍光体を含む発光層と積層されていてもよい。該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチレン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0071】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0072】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0073】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘

導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0074】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0075】ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英國特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0076】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0077】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0078】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0079】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピントコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0080】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレ

ート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0081】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0082】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0083】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0084】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0085】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0086】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メ

チルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0087】溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンドル法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0088】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0089】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0090】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0091】本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NEESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例え

10 nmから10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてよい。

【0092】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウムー銀合金、マグネシウムーインジウム合金、マグネシウムーアルミニウム合金、インジウムー銀合金、リチウムーアルミニウム合金、リチウムーマグネシウム合金、リチウムーインジウム合金、カルシウムーアルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

【0093】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてよく、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していくてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0094】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にタ

メージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0095】本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るために、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極とともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0096】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0097】実施例1

<高分子蛍光体1の合成> 2-(4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル)オキシ-p-キシリレンジブロミド2.1 gを乾燥THF 120 gに溶解した後、窒素ガスでバーリングして、系内を窒素置換した。この溶液に、あらかじめ、カリウム-t-ブトキシド2.7 gを乾燥THF 30 mlに溶解した溶液を、室温で滴下した。滴下後、室温で引き続いて7時間反応させた。この反応液に、酢酸を加え、中和した後、メタノール中にそぞぎ込み、生成した沈殿を回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して重合体0.6 gを得た。次に、この重合体をクロロホルムに溶解した。この溶液を、エタノール中にそぞぎ込み、生成した

沈殿を回収し、これをエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.5 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体1と呼ぶ。

【0098】該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 5.9×10^4 であった。
 <吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定と蛍光の強度評価>高分子蛍光体1は、クロロホルムに容易に溶解させることができた。その0.2%クロロホルム溶液を石英板上にスピンドルコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ島津製作所製自記分光光度計UV365および日立製作所製蛍光分光光度計850を用いて測定した。蛍光の量子収率の算出には410 nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。蛍光強度は、横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、410 nmでの吸光度で割ることにより相対値として求めた。結果を表1に示す。

【0099】比較例1

<高分子蛍光体2の合成>2-メトキシ-5-(2エチルヘキシリオキシ)-p-キシリレンジクロリド2.3 gを乾燥THF400 gに溶解した後、窒素ガスでバブ

リングして、系内を窒素置換した。この溶液に、あらかじめ、カリウム-チーブトキシド4.7 gを乾燥THF70 mlに溶解した溶液を、室温で滴下した。滴下後、室温で引き続いて15時間反応させた。この反応液に、酢酸を加え、中和した後、メタノール中にそぞり込み、生成した沈殿を回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して重合体1.0 gを得た。次に、この重合体をTHFに溶解した。この溶液を、エタノール中にそぞり込み、生成した沈殿を回収し、これをエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.8 gを得た。得られた重合体を高分子蛍光体2と呼ぶ。該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 1.8×10^5 であった。

【0100】<吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定と蛍光の量子収率の評価>高分子蛍光体1のかわりに高分子蛍光体2を用いる以外は、実施例1と同じ方法で評価した。結果を表1に示す。高分子蛍光体1(実施例1)の蛍光は、表1に示すとおり、高分子蛍光体2(比較例1)よりも強かった。

【0101】

【表1】

	高分子蛍光体	蛍光ピーク波長(nm)	蛍光強度(a.u.)
実施例1	高分子蛍光体1	548	0.42
比較例1	高分子蛍光体2	586	0.29

【0102】実施例2

<素子の作成および評価>スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron)を用いてスピンドルコートにより50 nmの厚みで成膜し、ホットプレート上120°Cで10分間乾燥した。次に、高分子蛍光体1の0.45 wt%クロロホルム溶液を用いてスピンドルコートにより60 nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80°Cで1時間乾燥した後、陰極バッファー層として、フッ化リチウムを0.4 nm相当、陰極として、カルシウムを25 nm、次いでアルミニウムを40 nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度

は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torrであった。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子蛍光体1からのEL発光が得られた。発光開始電圧は約4 Vであり、発光効率は最大約0.5 cd/Aであった。ELピーク波長は、高分子蛍光体1の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており、高分子蛍光体1からのEL発光が確認された。

【0103】

【発明の効果】本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光をしている。また、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、作成が容易で、高発光効率なので、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 石飛 昌光

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB03 BA06 EB00 FA01
4J032 BA01 BA02 BA07 BA12 BA17
BB03 BB06 CA02 CA03 CA04
CA06 CA07 CA12 CA33 CA43
CA45 CA62 CB01 CB03 CB08
CG01 CG03 CG06
5F041 AA03 CA45 CB03 FF11